

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-255577

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K K F	8933-4 J		
C 0 8 K 3/22	K J R	7242-4 J		
7/08				

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-73139
 (22) 出願日 平成3年(1991)4月5日

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72) 発明者 村澤 浩一郎
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 今井 直
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 鶴 善一
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 石原 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 摺動摩擦性能と強度、剛性及び寸法精度の優れた複合樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリブチレンテレフタレート樹脂と酸化亜鉛ウィスカを主成分とし、さらに特定の摩耗改良剤を特定量添加する。

【効果】 酸化亜鉛ウィスカと摩耗改良剤が相乗的に作用し、摩擦係数、摩耗量が小さく、強度、剛性があり、しかも寸法精度の優れた複合樹脂組成物が得られる。



20 μm

Best Available Copy

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブチレンテレフタレート樹脂と、酸化亜鉛ウィスカを主成分とする複合樹脂組成物。

【請求項2】 ポリブチレンテレフタレート樹脂に摩耗改良剤が添加されていることを特徴とする請求項1記載の複合樹脂組成物。

【請求項3】 酸化亜鉛ウィスカの添加量が5～40重量%、摩耗改良剤の添加量が0.5～30重量%であることを特徴とする請求項2記載の複合樹脂組成物。

【請求項4】 酸化亜鉛ウィスカが、核部とこの核部から異なる4軸方向に伸びた針状結晶部とを有し、針状結晶部の基部から先端までの長さが2μm以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の複合樹脂組成物。

【請求項5】 酸化亜鉛ウィスカが、シラン系化合物で表面処理を施したものであることを特徴とする請求項1又は2記載の複合樹脂組成物。

【請求項6】 摩耗改良剤が、フッ素樹脂、シリコン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステル1種又は2種以上から選択されていることを特徴とする請求項2記載の複合樹脂組成物。

【請求項7】 フッ素樹脂の平均粒径が30μm以下の四フッ化エチレンであることを特徴とする請求項6記載の複合樹脂組成物。

【請求項8】 高密度ポリエチレンの平均粒径が200μm以下であり、分子量が50000～800000であることを特徴とする請求項6記載の複合樹脂組成物。

【請求項9】 脂肪酸エステルが、5～32個の炭素原子を有する脂肪酸と、2～30個の炭素原子を有する一価又は多価アルコールから得たものであることを特徴とする請求項6記載の複合樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は精密機器や電子・電気機器の部品等に用いられる摺動摩擦性能に優れた複合樹脂組成物に関し、さらに詳しくは摩擦係数、摩耗量が小さく、寸法精度の優れた複合樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレート樹脂はその機械的性質、電気的性質を生かして精密機器や電子・電気機器の部品等に用いられていた。

【0003】その際、上記性質をさらに高めるべく、ガラス繊維、タルク等の無機物を添加して用いるのが一般的であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の複合樹脂組成物は、摩擦係数が高く、摩耗量が多いため、摺動摩擦性能を要求される箇所には使用できず、又ガラス繊維、タルク等は成形物中での配向が強

く、寸法精度が悪いという課題があった。

【0005】本発明はこのような問題点に鑑み、摩擦係数、摩耗量が小さく、剛性、強度、寸法精度の優れた複合樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らが上記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、ポリブチレンテレフタレート樹脂に酸化亜鉛ウィスカと特定の摩耗改良剤の併用添加が有効であり、さらに酸化亜鉛ウィスカと特定の摩耗改良剤の添加量がある範囲に限定された時特に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の複合樹脂組成物は、以下の要件を具備するものである。

【0007】即ち、ポリブチレンテレフタレート樹脂と、酸化亜鉛ウィスカを主成分とし、さらに摩耗改良剤から成ることを特徴とする複合樹脂組成物である。

【0008】好適には、酸化亜鉛ウィスカの添加量が5～40重量%、摩耗改良剤の添加量が0.5～30重量%であり、酸化亜鉛ウィスカは核部とこの核部から異なる複数方向に伸びた針状結晶部とを有し、針状結晶部の基部から先端までの長さが2μm以上であり、摩耗改良剤が、フッ素樹脂、シリコン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステル1種又は2種以上から選択される。

【0009】

【作用】本発明で用いるポリブチレンテレフタレート樹脂は、1,4-ブタジオールとテレフタル酸のエステルとの重合によるものか、グリコールとテレフタル酸またはその誘導体とを加熱等の方法で製造可能なものであり、商業的に入手可能なものである。

【0010】本発明の最大の特徴は、核部とこの核部から異なる複数方向に伸びた針状結晶部とを有するテトラポット状構造を有する酸化亜鉛ウィスカを用いることであり、その形状から容易に想像できるようにマトリックス樹脂中の物性値の3次元的等方性を保障し、成形物の射出方向及び射出方向に対して直角方向の収縮率の差を最小限に止め、従って高い寸法精度を確保することができる。

【0011】酸化亜鉛ウィスカの添加量は5～40重量%、より好ましくは5～30重量%である。この範囲より添加量が多いと混練が困難になるのみならず、摩耗特性に対しても悪影響を及ぼして好ましくなく、この範囲より添加量が少ないと酸化亜鉛ウィスカ添加の効果が発揮されない。

【0012】又、酸化亜鉛ウィスカは平均繊維長約20～30μmの微細繊維であるため、成形物の表面平滑性を確保し、摩擦係数の低下を最小限に止めながら、補強効果を得ることができ、さらに上記理由より成形物中での等方的均一分散が容易に実現するため、耐摩耗特性の低下を最小限に止めることができる点が他の繊維状、粒子状、板状無機物との最大の相違点である。

【0013】図1は本発明で用いる酸化亜鉛ウィスカの外観図であり、その形状特性が容易に確認できる。

【0014】又、この酸化亜鉛ウィスカは、金属亜鉛粒子を加熱処理して得られ、それ自体きわめて量産的であり、パンバリーミキサー、スクリー押出機、ロールミル等通常の樹脂混練法により容易に分散され、特別な構成や工法を追加する必要はない。

【0015】又、酸化亜鉛ウィスカは、マトリックス樹脂との結合力を向上するため、予めシラン系化合物で表面処理することが望ましい。

【0016】このシラン系化合物は、一般式

$$Y-R-Si-X_3$$

で表現されるものであり、Yはアミノ基、エポキシ基、ビニル基等の有機官能基であり、好ましくはビニル基である。又、Rはアルキレン基等、Xは塩素、アルコキシ基、アセトン基等の加水分解性の基である。

【0017】さらに、酸化亜鉛ウィスカは、針状結晶部の基部から先端までの長さが2 μ m以上であることが望ましい。これは2 μ m以下の酸化亜鉛ウィスカはマトリックス樹脂中で単なる球状粒子としてしか作用せず、補強効果が得られないからである。

【0018】又、マトリックス樹脂中に針状の酸化亜鉛ウィスカが存在することがあるが、これは複数方向に伸びた針状結晶部が折損したものであり、針状繊維として作用し、折損した後も成形物中で等方的に均一分散していることが実験的に確認されており、本発明の主要特性を損なうものではない。

【0019】摩耗改良剤は、成形物中に存在する酸化亜鉛ウィスカと相乗的に機能し、摩擦係数、摩耗量の低下に寄与するものであり、フッ素樹脂、シリコン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステル1種又は2種以上の添加が好ましい。

【0020】摩耗改良剤の添加量は、0.5~30重量%であり、好ましくは1~20重量%である。添加量がこれより少ないと摩耗改良効果が得られず、添加量がこれより多いと、例えばシリコン、脂肪酸エステルの場合成形物表面へ滲み出し、べとつく現象を発生させ、又成形時にスクリーへの食い込み不良を起こし、著しい場合は成形困難となり好ましくない。又、高密度ポリエチレン、フッ素樹脂の場合分散性が悪化し、摩耗改良効果が低下するのみならず、混練が困難となり好ましくない。

【0021】ここでのフッ素樹脂とは、 CH_2CF_2 の熱分解で得られるテトラフルオロエチレンの重合体である四フッ化エチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、 $CF_3CF_2CF_2CF_2$ の脱塩素によって得られるクロロトリフルオロエチレンの共重合体である三フッ化エチレン、フッ化ビニリデンのラジカル重合体であるポリフッ

化ビニリデン等があり、摩耗改良剤としては摩擦係数、表面エネルギーが小さい四フッ化エチレンが好ましい。又、フッ素樹脂の平均粒径は30 μ m以下であることが好ましい。平均粒径が30 μ mを越えると成形物中の均一分散が困難となり、四フッ化エチレンの摩耗改良効果が充分に発揮されなくなる。

【0022】シリコンは、一般的にオルガノポリシロキサンと称されるシリコン油、シリコンゴム、シリコン樹脂等である。特に流動性を損なわない比較的重合度の低いジメチルポリシロキサン等からなるシリコン油、シリコン油に金属石鹸等を添加したシリコングリスが好ましい。

【0023】高密度ポリエチレンは、エチレンを重合して得られる密度0.94g/cm³程度以上のものであり、炭素数6以上の長鎖分岐が大部分をしめる結晶構造を有し、エチレンと共重合し得る α -オレフィン等との共重合体も含まれる。高密度ポリエチレンの平均粒径は200 μ m以下であり、分子量は50000~80000であり、より好ましくは分子量が200000以上の所謂超高密度ポリエチレンと称されるものが好ましい。平均粒径が200 μ mを越えると成形物の表面が粗くなり、摩擦係数が上昇し好ましくない。又、分子量が50000より少ないと、混練により成形物中で高密度ポリエチレンが粒子状で存在することが困難となり、摩耗特性改良に寄与しなくなり好ましくない。又、分子量が800000を越えると混練が著しく困難となり、著しい場合は成形困難となり好ましくない。

【0024】脂肪酸エステルは、炭素数5~23の脂肪酸と炭素数2~30の一価又は多価アルコールとのエステルであり、より好ましくは炭素数12~22の脂肪酸と炭素数2~22の一価又は多価アルコールとのエステルである。これらに属するエステルの例としては、ステアリルステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ヘニルベヘネート、ミリスチルミリステート等が挙げられる。

【0025】

【実施例】以下、本発明のいくつかの実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0026】各実施例に用いた試料、試験装置、試験方法は以下の通りである。

【0027】(試料)

*ポリブチレンテレフタレート樹脂

大日本インキ化学工業(株)製、BT-1000

*酸化亜鉛ウィスカ

松下アムテック(株)製、バナテトラ(登録商標)(表面処理品)

*フッ素樹脂

三井デュボンフロケミカル(株)製、MP1300

*シリコーン

信越シリコン(株)製、KF-96

*高密度ポリエチレン

三井石油化学工業(株)製、ミベロン(登録商標)XM-220

*脂肪酸エステル

ステアリルステアレート

*ガラス繊維

日本板硝子(株)製、RESO3-TP87

*タルク

富士タルク(株)製、PKP-80

(試験方法)

*曲げ強度 : ASTM-D790

*曲げ弾性率 : ASTM-D790

*引張破断強度 : ASTM-D638

摩擦摩耗試験 : 鈴木式摩耗試験機を使用。相手材S4

*5C(無潤滑)。

【0028】摩擦速度30cm/sec、加重10kg/cm²、摩擦距離10km時点で摩擦係数、比摩耗量を測定。

【0029】*成形収縮率 : ASTM-D955準拠型使用。

【0030】厚さ1mm、直径102mm、ゲート幅12.7mm、金型温度80°C

*試料作成 : スクリュー押出機(温度240°C、スクリュー径44mm、2軸)

10 射出成形機(温度250°C、圧力910kg/cm²、トータルサイクル60sec)

各実施例及び比較例の結果を表1~表4にまとめて示す。

【0031】

【表1】

			単位	実 施 例				
				1	2	3	4	5
配 合	ポリブチレン テレフタレート		重量%	95	90	70	85	80
	酸化亜鉛ウヰスカ			5	10	30	10	10
	フッ素樹脂						5	10
	シリコーン							
	高密度ポリエチレン							
	脂肪酸エステル							
	ガラス繊維							
	タルク							
特 性	曲げ強度		kg/cm ²	860	910	1000	900	880
	曲げ弾性率			26500	32000	45000	31000	30000
	動摩擦係数		—	0.18	0.17	0.19	0.17	0.16
	比摩耗量		×10 ⁻⁸ mm ³ /kgmm	2.6	2.6	3.1	1.9	1.9
	成形収縮率	*X	%	1.7	1.6	1.2	1.6	1.5
		*Y		1.8	1.7	1.4	1.6	1.6

*Xは射出方向、*Yは射出方向に直角方向

【0032】

【表2】

(5)

特開平5-255577

7

8

実 施 例								
6	7	8	9	10	11	12	13	14
75	70	87	80	85	80	87	85	60
20	20	10	10	10	10	10	10	20
5	10							10
		3	10					
				5	10			10
						3	5	
940	920	910	900	880	870	910	900	900
39000	36500	31000	29700	30000	29200	32000	31000	35400
0.17	0.17	0.17	0.15	0.17	0.17	0.18	0.16	0.16
2.0	1.8	2.3	2.2	2.0	1.7	2.6	2.5	1.5
1.4	1.3	1.6	1.6	1.6	1.5	1.6	1.6	1.5
1.5	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7

【0033】

【表3】

		単位	比 較 例				
			1	2	3	4	5
配 合	ポリブチレン テレフタレート	重量%	100	80	80	70	80
	酸化亜鉛ウヰスカ						
	フッ素樹脂					10	
	シリコーン						10
	高密度ポリエチレン						
	脂肪酸エステル						
	ガラス繊維			20		20	10
	タルク				20		
特 性	曲げ強度	kg/cm ²	850	1600	1300	1450	1210
	曲げ弾性率		25000	60000	47000	51000	42000
	動摩擦係数	—	0.18	0.27	0.25	0.24	0.23
	比摩耗量	$\times 10^{-8}$ mm ³ /kgmm	5.2	18.4	9.6	17.3	17.0
	成形収縮率	* X	1.8	0.4	0.8	0.4	0.7
		* Y	1.8	0.9	1.2	0.8	1.2

* Xは射出方向、* Yは射出方向に直角方向

比較例							
6	7	8	9	10	11	12	13
80	85	70	70	90	97	90	95
			*30				
		10		10			
					3		
10						10	
	5						5
10	10						
		20					
1180	1300	1050	920	770	830	740	840
40300	49200	45000	41000	23200	24000	21000	24100
0.25	0.23	0.23	0.18	0.17	0.18	0.17	0.16
16.1	17.3	8.1	6.2	3.1	4.8	3.3	4.4
0.7	0.8	0.8	1.3	1.7	1.8	1.7	1.8
1.0	1.2	1.2	1.4	1.7	1.8	1.8	1.8

比較例9の*30は表面処理無し

【0035】（実施例1～3及び比較例1～3、9）実施例1～3はそれぞれポリブチレンテレフタレート樹脂に対し、酸化亜鉛ウィスカを5、10、30重量%添加した例であり、添加量につれて優れた補強効果が認められ、成形収縮率の異方性も殆ど認められないことが分かる。又、比較例1に示すポリブチレンテレフタレートのみと比べても、動摩擦係数は殆ど変化せず、比摩耗量の増加も最小限に抑えられており、このままでも摺動性、強度、剛性、寸法精度の点で優れた複合樹脂組成物である。

【0036】比較例2、3はポリブチレンテレフタレート樹脂に対し、ガラス繊維、タルクを20重量%添加した例であり、従来より極めて多く用いられていた例である。

【0037】特徴的なことは、これらガラス繊維、タルクを用いると単なる剛性、強度は得られるものの、比較例にもあるように摺動性が著しく悪化し、特に比摩耗量の増加が著しいこと、さらにガラス繊維、タルクの配向が大きいため成形収縮率の異方性が大きくなり、高い寸法精度が得られないこと、以上2点が実施例1～3に示した組成物との最大の相違点であり、本発明の着眼点である。

【0038】又、比較例9は実施例3と同じ配合で酸化亜鉛ウィスカに表面処理をしていない例であり、力学的物性、摺動性とも実施例3と比べて悪化しており、本発明の目的から考えて好ましくない。

【0039】（実施例4～7及び比較例4、10）実施例4～7は、酸化亜鉛ウィスカを10、20重量%、フッ素樹脂を5、10重量%添加した例であり、フッ素の添加により実施例1～3と比べてさらに摺動性が改善されていることが分かる。さらに特徴的なことは、実施例5、7で示す比摩耗量が比較例10に示すフッ素樹脂のみの添加と比べて少ない点であり、これは酸化亜鉛ウィスカとフッ素樹脂とが相乗的に作用し実現したものである。

【0040】又、実施例1～3でみられた補強効果、成形収縮率の異方性緩和効果は維持されていることが分かる。

【0041】又、比較例4は比較例2にフッ素樹脂を10重量%添加した例であり、フッ素の効果により摺動性は改善されたが、不十分であり、実施例4～7に見られた相乗効果は確認されることが分かる。

【0042】（実施例8～13及び比較例5～8、11～13）実施例8～13は酸化亜鉛ウィスカを10重量

13

%, シリコーン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステルを3~10重量%の範囲で添加したものである。実施例4~7で見られたのと同様に、実施例8と比較例11、実施例11と比較例12、実施例13と比較例13においても、酸化亜鉛ウィスカと各種摩耗改良剤が相乗的に作用していることが容易に理解できる。

【0043】又、比較例5~8はガラス繊維、タルクにシリコーン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステルを併用添加した例であり、比較例4と同様これら摩耗改良剤の添加により摺動性の改善効果が見られるが不十分であり、シリコーン、高密度ポリエチレン、脂肪酸エステルの添加は摺動性改善効果は殆ど見出されていないことが分かる。

【0044】(実施例14) 酸化亜鉛ウィスカ20重量%にフッ素樹脂、高密度ポリエチレンを各10重量%添加した例であり、摩耗改良剤を複数種添加した場合においても実施例1~13で見られた基本効果は見出すことができ、より一層摺動性改善が実現されていることが分かる。

【0045】なお、上記本実施例では特に加えなかった一般的な各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、難燃剤、核剤及び一般的な顔料、染料等の添加は任意になし得ることは言うまでもなく、又本発明特性を損なわない範囲において従来公知の各種有機高分子の1種又は2種以上の添加も可能である。これらに該当する有機高分子の例としては、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アルキルアクリレ

14

ート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアクリレートからなる多相グラフト共重合体、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0046】又、本発明では特に加えなかったが、剛性、強度をさらに高める目的で従来より公知の一般的な補強物質の添加は、本発明の目的を損なわない範囲で任意になし得ることは、本発明の主眼である摩耗特性及び寸法精度の改質が、酸化亜鉛ウィスカの形状特異性及び酸化亜鉛ウィスカと摩耗改良剤との相乗効果によって実現されていることを考えれば容易に理解し得るものである。これら無機物質に属するものとしてはガラスビーズ、炭酸カルシウム、石英粉、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、アルミナ粉、ガラス粉、グラファイト等の粒状無機物質、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、ドロマイト、アスベスト、シリコンカーバイトウィスカ、チタン酸カリウムウィスカ、ウィスカ状炭酸カルシウム、金属繊維、アラミド繊維等の繊維状補強材、マイカ、ガラスフレーク、タルク、金属箔等の板状補強材が挙げられる。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明の複合樹脂組成物は、摩擦係数、摩耗量が小さく、強度、剛性ととも寸法精度に優れており、各種精密機器や電子・電気機器の部品等で、特に摺動摩擦性能を要求される箇所に効果的に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる酸化亜鉛ウィスカの電子顕微鏡写真である。

【図1】



20μm

【手続補正書】

【提出日】平成5年4月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】酸化亜鉛ウィスカの結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

フロントページの続き

(72)発明者 松尾 光二郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内